第29卷 第5期 材 料 研 究 学 报 Vol. 29 No. 5
2015 年 5 月 CHINESE JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH May 2015

有机发光材料与器件研究进展

段 炼 邱 勇

(清华大学化学系 北京 100084)

摘 要 自从1987年邓青云博士发明有机发光二极管(OLED)以来, 相关领域的研究蓬勃兴起。近年来, OLED已在中小尺寸显示领域得到广泛的应用, 并逐步进入大面积显示和照明等领域。有机发光技术的不断发展, 对有机发光材料与器件的研究提出了更高的要求。本报告综述了近年来国内外有机发光材料与器件研究领域关注的重要问题和其中的主要进展。随着OLED技术的深入发展, 该领域的研究体现出基础理论与技术创新并重的特点, 在材料与器件技术和有机半导体传输理论方面都取得了丰硕成果。在材料与器件技术方面, 本文主要综述了新型磷光材料分子设计, 新型荧光材料及其发光机理研究, 白光器件技术, 湿法制备技术及柔性制备技术等几个方面的最重要进展。在有机半导体传输理论方面, 本文主要综述了从分子堆积、薄膜无序度及掺杂等角度对有机半导体传输理论进行的研究工作。最后, 报告对国际有机显示技术和有机照明技术的产业现状及发展方向进行了概述。

关键词 综述, 有机发光二极管, 发光材料, 发光机理, 有机半导体电荷传输

分类号 TN141 文章编号 1005-3093(2015)05-0321-16

Recent Advances in Organic Electroluminescent Materials and Devices

DUAN Lian* QIU Yong*

(Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Manuscript received August 21, 2014.

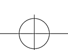
*To whom correspondence should be addressed, Tel: (010)62771964, 62779988, E-mail: duanl@tsinghua.edu.cn, qiuy@tsinghua.edu.cn

ABSTRACT Since the invention of organic light-emitting diodes (OLEDs) by Dr. CW Tang in 1987, researches in related fields have been developed rapidly. Now, small to medium size OLED displays have already been commercialized. Large OLED TVs and OLED lightings have also emerged in real applications. The further development of the OLED technology calls for intensive research on organic light-emitting materials and devices. This report reviewed the most focused issues as well as the main progress in the field of OLEDs in the recent years. It is shown that researchers have paid attentions to both technical innovations and theoretical researches, such as the design of new molecules, developing of new device technology, and understanding of light-emitting and transporting mechanisms of organic semiconductors. The developing trends of organic light-emitting materials and devices are summarized as follows: 1) molecular design for high performance phosphorescent materials; 2) novel fluorescent materials and their light emitting mechanisms; 3) new technologies for high performance white OLEDs; 4) new technologies for solution-processed devices and flexible devices; 5) the influences of molecular packing, disorder and doping on the charge transporting properties of organic semiconductors. Moreover, the current situations and developing trends of international OLED display and lighting industries are discussed.

KEY WORDS review, organic light emitting diodes, organic light-emitting materials, light-emitting mechanisms, charge transport in organic semiconductors

早在20世纪60年代, Pope等[1]就发现了有机半导体材料的电致发光现象, 但因为采用单晶蒽作为发光层, 器件驱动电压高, 发光亮度低, 并没有引起人们的重视。1987年, 美国Kodak公司的Tang等[2]采用有机小分子半导体材料研制成功低电压、高亮度的有机发光二极管(OLED), 第一次展示出了有机发光器件广泛的应用前景。此后, OLED成为学术界和产业界的研究热点, OLED的出现和发展带动了有机光电材料和器件的迅速发展。目前, OLED的发光效率和稳定性已满足中小尺寸显示器的要求, 并广泛应用在仪器仪表和高端智能手机上, 大尺

2014年8月21日收到初稿。
本文联系人: 段 炼; 邱 勇, 院士



寸OLED电视机已经开始进入市场。今后一段时期里, OLED大尺寸技术将不断完善, 同时OLED照明产品也将逐步进入到人们的日常生活。

作为一种新型的平板显示技术, OLED具有宽视角、超薄、响应快、发光效率高、可实现柔性显示等优点, 被业内人士称为"梦幻般的显示器", 是全球公认的液晶后的下一代主流显示器。同时由于具有可大面积成膜、功耗低等特性, OLED还是一种理想的平面光源, 在未来的节能环保型照明领域具有广阔的应用前景。国际上很多研究机构和跨国公司都投入巨大力量来发展OLED技术。OLED技术的出现为我国在平板显示领域实现跨越式发展提供了宝贵的机遇。《国家中长期科学和技术发展规划纲要(2006—2020年)》中明确指出"开发有机发光显示…等各种平板和投影显示技术为优先主题"。多年来的技术积累以及国家产业政策的支持, 将进一步推动有机光电产业的蓬勃兴起。

OLED属于载流子双注入型发光器件, 发光机理为: 在外界电场的驱动下, 电子和空穴分别由阴极和阳极注入到有机电子传输层和空穴传输层, 并在有机发光层中复合生成激子, 激子辐射跃迁回到基态并发光。OLED要走向实用化, 必需解决OLED发光效率、发光寿命等问题。

OLED技术的发展史是与OLED材料与器件的发展密不可分的。荧光材料为最早应用的第一代OLED材料, 此类材料受自旋禁阻的限制只能利用25%的单线态激子发光, 限制了器件的效率。1998年Forrest[3]报道了磷光材料发光, 通过旋轨耦合使得材料的三线态激子能够辐射跃迁发出磷光, 器件达到了100%的内量子效率。目前效率最高的报道都是基于磷光材料, 但是磷光材料价格比较高, 器件的稳定性也比荧光的差, 且蓝色磷光材料的效率和寿命一直达不到产业的要求。Adachi等[4]近年来提出了称为第三代OLED的材料的热活化延迟荧光材料。这种材料属于荧光材料, 但可以通过三线态激子的反转换实现100%的发光效率。随着有机发光材料和器件的发展, 近年来关于有机半导体基础理论方面的研究也越来越受到科学界的重视。

1 材料与器件技术新进展

1.1 磷光材料

磷光材料通常采用主体掺杂磷光染料的结构。器件结构中主体材料必须具备以下条件: (1) 具有适当的HOMO及LUMO, 以利于载流子在电极/有机、有机/有机界面的注入, 同时可形成固定的载流子复合区; (2) 具有载流子迁移率较高且匹配的空穴传输材料和电子传输材料; (3)可形成无针孔的均匀薄膜; (4) 形貌稳定; (5) 热力学稳定; (6)电化学稳定; (7)对于磷光掺杂材料, 其主体材料的三线态能级应要高于掺杂磷光材料的三线态能级, 以避免逆向能量转移; (8)面向企业的器件材料还应该具有可以接受的价格、经受得住器件的连续制备, 例如, 材料可承受长时间在真空环境下连续加热、材料所制备的器件性能重复性好等。这些问题, 在材料和器件的表征中都应该加以关注。

目前主体材料通常采用双极性材料以提高器件稳定性, 即在分子结构中同时引入传空穴和传电子的基团, 最常用的空穴传输类基团是咔唑或三苯胺类, 而电子传输类基团较多, 下面以电子传输类基团进行分类阐述。

1.1.1 二苯基磷氧　基团在不扩大分子的共轭的前提下, 能有效地提高分子的电子传输性能。马於光等[5]报道了一系列的宽带隙深蓝光主体(结构见图1a), 该类材料以四苯基硅烷作为桥联中心, 通过调节咔唑和二苯基磷氧的数目对材料的传输性能进行调节。利用Firpic作为蓝光染料的器件获得了27.5%的外量子效率。

马东阁等[6]提出了三元双极主体的概念, 并设计合成了3个主体材料(结构见图1b), 利用螺芴来桥联咔唑(二苯胺)和二苯基磷氧, 材料具有很高的三线态(3.0 eV)并且具有小的单线态 和三线态分裂能(<0.5 eV)。基于此主体的Firpic器件具有较低的驱动电压, 同时具有14.4%的外量子效率。

杨楚罗等[7]设计合成了基于磷氧/三苯胺的蓝光

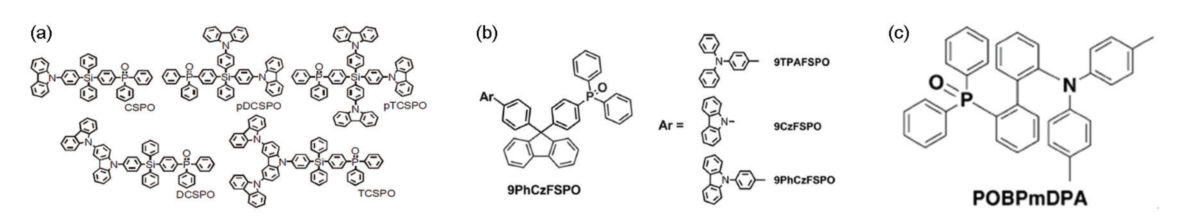


图1 文献报道的苯基磷氧类磷光主体材料的结构[5-7, 9]

Fig.1 Molecular structures of some reported phosphorescent host materials based on phenylphosphine oxide groups[5-7, 9]

主体(结构见图1c), 尽管材料的三线态能级要低于所选用的客体材料, 能量也可以有效地通过主体传递给客体发光, 最大电流效率为37 cd/A, 最高功率效率为40 lm/W。

将二苯磷酰基与高三线态的给电子基团, 如咔唑和氧芴相连, 可以获得高三线态的双极性材料。Kido等[8]以PO9作为主体材料制备了高效的深蓝色磷光器件, 其色坐标为(0.15, 0.19), 最大外量子效率为18.6%。Chou等[9]合成的BCPO三线态能级为3.01 eV, 可以作为一种通用型的磷光主体材料, 用于蓝光、绿光和红光器件, 并实现低驱动电压和高发光效率BCPO。

1.1.2 含氮芳杂环类 吕正红等[10]在CBP分子中的二联苯上的1个苯环中引入氮原子, 有效地降低了分子的LUMO能级, 同时保持了HOMO能级, 使得材料(结构见图2)成为一个很好的双极材料。基于此主体材料的$Ir(ppy)_2(acac)$器件获得了26.8%的外量子效率。

邱勇等[11]设计合成了一系列基于吲哚咔唑和三嗪的磷光主体。通过引入不同电负性的基团, 调节材料的HOMO与LUMO能级, 以及材料的单线态和三线态能级差。将此类材料作为黄光染料的主体材料, 实现了最24.5%的外量子效率, 同时器件的功率效率达到了64 lm/W。另外, 器件的效率滚降特别小, 在10000 cd/m2的亮度下外量子效率仍旧可以达到23.8%。这是目前性能最高的黄光器件。苏仕建等[12]制备了一系列具有不同杂环的分子(结构见图2), 均展示了良好的双极传输特性。量化计算表明, 它们的HOMO和LUMO分布在不同的基团上。这些材料的HOMO能级在5.69−5.78 eV之间, LUMO能级在1.6−2.42 eV之间。其中6的单-三线态能级差只有0.18 eV。基于6制备的红光OLED器件取得了当时最高的效率, 这被归功于它低的LUMO能级和小的ΔE_{ST}。

Wong等[13]设计合成了2个包含空穴传输的咔唑和电子传输的氰基或二唑的取代的螺芴双极性主体。螺芴的饱和碳原子有效地阻碍了给体和受体之间的电荷相互作用, 使得材料具有平衡的电荷传输能力, 同时保持高的三线态。基于该主体的红绿蓝器件分别实现的最高外量子效率为20%、17.9%和15.1%。

杨楚罗等[14]将咔唑的1, 8位用噁二唑或苯并咪唑取代, 合成了2个分子: 1, 8-OXDCz和1, 8-mBICz (结构见图2)。材料有很好的热稳定性, 基于该2个主体的蓝光和绿光器件都有较好的性能。王悦等[15]设计合成了2个配合物主体材料: $Be(PPI)_2$和$Zn(PPI)_2$(结构见图2)。材料中引入的供电子基团苯氧基使得材料的发光蓝移, 发光都在429.8 nm。这种分子的设计使得分子的HOMO和LUMO分布在不同的分子片段上, 使得材料具有双极性的同时具有小的单线态和三线态分裂能(0.35 eV和0.21 eV)。利用这2个主体材料的绿光和红光器件实现了较好的

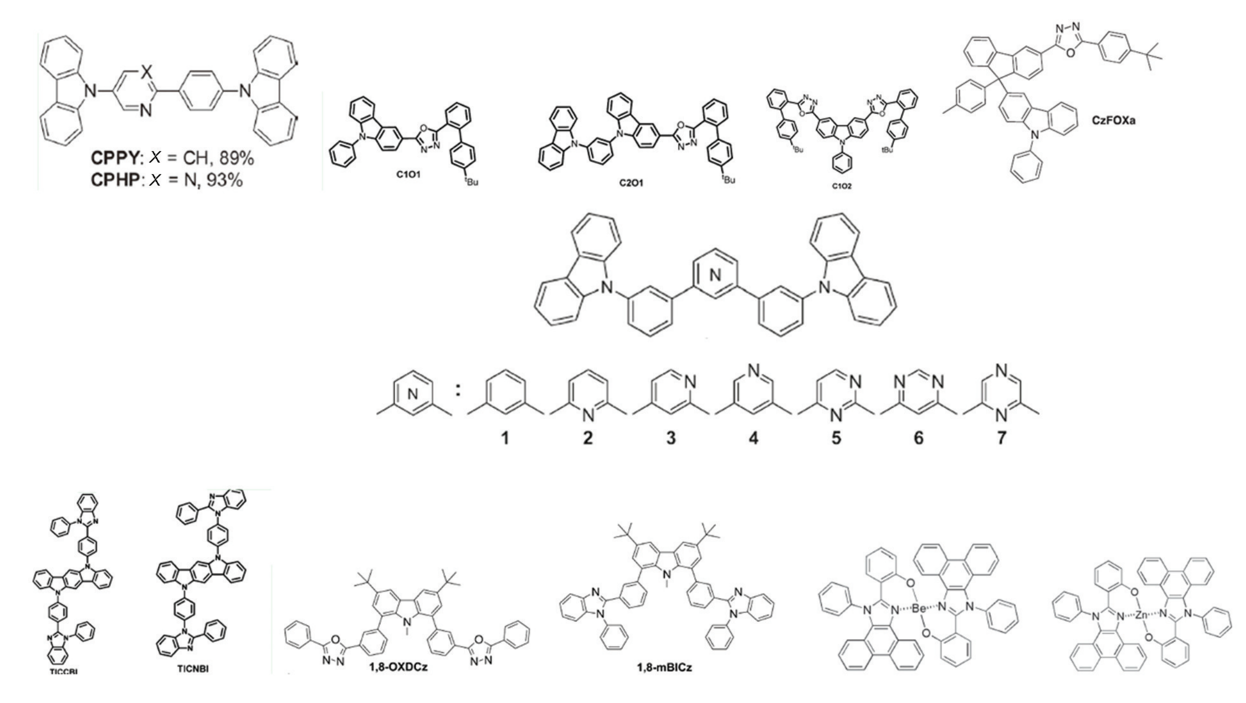


图2 已报道的含氮芳杂环类磷光主体材料的结构[10-15]

Fig.2 Molecular structures of the reported phosphorescent host materials based on aromatic heterocyclic nitro groups[10-15]

性能, 最高功率效率对绿光和红光分别是67.5 lm/W和21.7l m/W。

1.1.3 铱和铂金属配合物　在磷光染料方面, 铱金属配合物是最有潜力的电致发光材料, 红、绿光的Ir配合物已在OLED产品中得到广泛应用, 但蓝光Ir配合物稳定性还有待提高, 因此, 近期关于Ir配合物的研究主要集中在蓝光材料方面。除铱配合物外, 近年来, 铂配合物等其他重原子金属配合物也被广泛的探索。

王立祥等[16]报道了一个蓝色的铱配合物(结构见图3), 该材料由于较大的侧链基团使得材料可以不使用主体材料, 不掺杂的器件外量子效率高达15.3%。

Fukagawa等[17]合成了新型的Pt配合物染料, TLEC-025和TLEC-027(结构见图3)。与Ir配合物相比, 这2种材料都具有较高的发光效率。不同的主体与染料的组合被选用, 实现了高效的稳定的红光器件。器件的最高外量子效率为20%, 并且在1000 cd/m^{2}的亮度下具有10000 h的较长寿命。

Wang等[18]第一次合成了BMes2功能化的NHC配体, 以此为配体的Pt配合物被合成。这些NHC配位的Pt配合物具有高的发光效率, 在溶液中达到0.41−0.87而在固体状态下有0.86-0.90的效率。基于这些染料的器件也有较高的效率, 对BC1最高可达到17.9%。

Li等[19]合成了一组基于Pt的配合物Pt-16, 单分子的白光器件最高外量子效率到达了20%, CIE坐标为(0.33, 0.33)同时CRI为80, 性能接近了多掺杂的器件。

1.2 荧光材料

根据自旋统计规律, 在电致发光中采用传统的荧光材料时, 仅有25%的单线态激子能够发光, 严重制约了器件效率的提高。1998年, 吉林大学的马於光教授和美国普林斯顿大学的Forrest先后提出[3], 可采用含重金属原子的配合物, 通过重原子效应增强旋轨耦合, 使得原本被禁阻的三线态能量能够通过磷光的形式发光。这是OLED发展历史上里程碑式的突破。而另一方面, 近年来, 人们也不断探索能够提高荧光器件效率的新途径, 如三线态-三线态湮灭延迟荧光、热活化延迟荧光等新的机理也不断被应用到OLED中, 荧光OLED也有了新的发展。

1.2.1 三线态-三线态湮灭(TTA)延迟荧光　TTA延迟荧光是利用2个三线态猝灭产生1个单线态, 再由单线态发光产生荧光。该现象主要在蒽类衍生物和并四苯衍生物中得到。

Cho等[20]设计合成了一系列新的高度扭曲和刚性的蓝光蒽衍生物, 如BDNA和BDPA等(结构见图4)。材料利用二甲苯取代蒽为核, 萘或苯基作为末端, 材料发光在深蓝光, 色坐标为(0.149, 0.106)。非掺杂的器件获得了最大5.97%的外量子效率。

Yoon等[21]合成了一系列用三苯基硅烷作为末端的蒽衍生物(结构见图4), 材料的空间构型有效地减弱了分子的堆积, 光致发光效率都在60%以上, 单层发光器件获得了2.32%的外量子效率, 同时色坐标为(0.155, 0.076)。利用PAFTPS作为主体的蓝光器件获得了4.18%的效率, 色坐标为(0.43, 0.41)。

Li等[22]以芴作为核心, 萘取代蒽作为末端合成了2个新的材料NAF1和NAF2(结构见图4)。材料具有很好地热稳定性以及高的光致发光量子产率(70%)。NAF1的非掺杂的器件获得了4.04%的外量子效率, 色坐标为(0.15, 0.13)。

田禾等[23]合成了一系列的双极性蒽类衍生物(结构见图4), 利用三苯胺作为空穴传输基团, 苯并咪唑作为电子传输基团。这些化合物有好的热稳定性和高的发光效率, 但是光色与溶剂极性有很大关系。B4材料的单层器件有一个纯蓝的色坐标(0.16, 0.16), 效率为3.33 cd/A。

Kang等[24]合成了一系列大基团取代的非对称蒽类衍生物(结构见图4)。材料有很高的玻璃化转变温度。研究发现蒽的10位取代不会影响发光位置和HOMO及LUMO能级。但是, 取代基的大小会影响材料在固态下的发光波长。材料5a用作蓝光主体可以得到9.9 cd/A的效率和(0.14, 0.18)的色坐标, 并且器件在3000 cd/m^{2}亮度下的寿命为932 h。

蒽类材料作为主体材料的TTA湮灭机理也被深入研究。

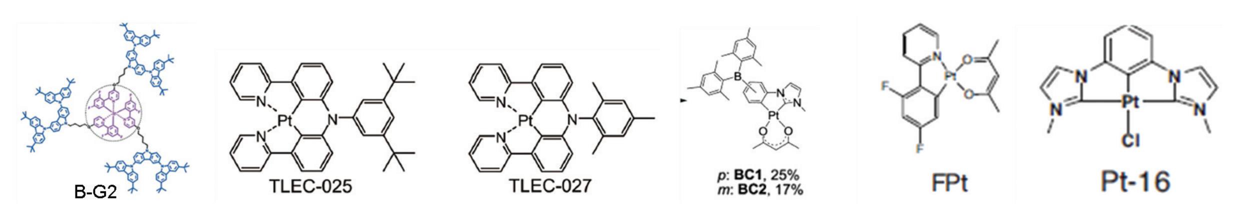


图3 报道的铱等金属配合物的结构[16-19]

Fig.3 Molecular structures of the reported Pt and Ir based metal-organic complexes for phosphorescent emission[16-19]

Monkman 等[25]合成了一组新的蒽类材料 DF(结构见图 4), 并深入研究了发光机理。发现在这些材料中 $2T_1<T_n$, 这样使得三线态的湮灭产生单线态的产率可以达到 50%。整个器件产生的单线态有 59% 来自于三线态的湮灭。这证明了通过材料能级的调节可以有效地提高单线态的产生比例。

1.2.2 热活化延迟荧光　热活化延迟荧光(thermally activated delayed fluorescence)简称 TADF, 通过吸收环境中的热量使得材料的三线态转换为单线态, 从而发光。材料的设计关键在于获得较小的单线态和三线态能级差 ΔE_{ST}。通过设计 D-π-A 结构的分子可以有效地将 HOMO 与 LUMO 分开, 从而获得较小的 ΔE_{ST}。

Adachi 等[26]设计合成了包含吲哚咔唑和三嗪基团的材料 PIC-TRZ (结构见图 5), 该材料利用较大的吲哚咔唑基团使得分子呈现显著地扭曲, 材料的 HOMO 与 LUMO 有效地分离, 使得材料的 ΔE_{ST} 仅有 0.11 eV。材料有 32% 的三线态可以转化为单线态。构筑的器件最大外量子效率达到了 5.3%, 超过了荧光 5% 理论值。为了获得深蓝光的 TADF 材料, 该组[27]合成了一系列砜衍生物。尽管这些材料的 ΔE_{ST} 较大, 在 0.3 eV 左右, 但材料依然具有很强的 TADF 性质, 材料的光致发光效率都在 50% 以上。基于此材料的蓝光器件得到了 10% 的最高外量子效率。近期, 该组[28]又报道了一系列的咔唑/二氰基苯衍生物。通过对 HOMO 与 LUMO 的调节, 材料在保持小的 ΔE_{ST}=0.08 eV 的同时具有很高的光致发光量子效率, 达到了 90%。这其中氰基在材料的性能上起到了很大的作用。构筑的绿光的器件达到了 19.3% 的外量子效率, 可以与磷光材料相媲美。近期, 该组[29]在传统的理论计算方法 TD-DFT 和 TD-HF 基础上, 根据分子中基团不同的吸电子和给电子性, 引入参数 q, 按照一定比例结合两种计算方法, 可以更准确地计算出分子的定域激发态(LE 态)和电荷转移激发态(CT 态)能级, 并且发现当 LE 态能量高于 CT 态时, 分子的 TADF 发光效率更高, 该组[30]根

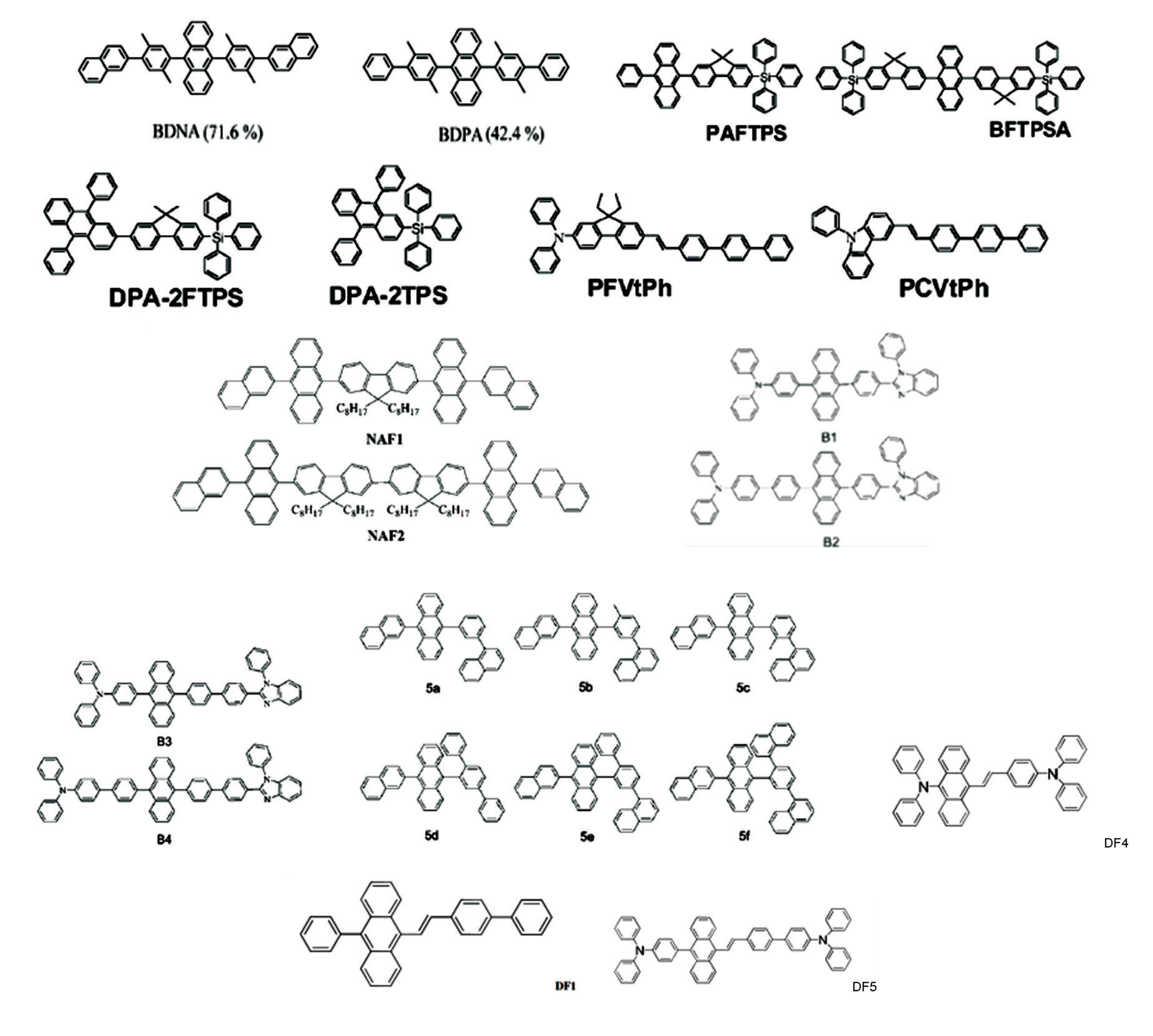


图 4 报道的 TTA 延迟荧光材料的结构[20-25]
Fig.4 Molecular structures of the reported TTA delayed fluorescent materials[20-25]

据这种方法指导设计出的蓝光材料DMAC-DPS, 构筑的蓝光器件最大外量子效率达到了19.5%。

根据费米黄金规则, 材料的辐射跃迁速率(k_r)与轨道之间的重叠成正比。而为了降低ΔE_{ST}, 材料的HOMO和LUMO能级要尽可能的分离, 因此, 小的ΔE_{ST}和高的发光效率相互矛盾。为了解决这一矛盾, 邱勇课题组[31]提出了一种新的热活化敏化荧光机制: 利用ΔE_{ST}小的材料作为主体, 敏化传统荧光染料(图6)。这样, 一方面可以利用TADF材料的热活化激子上转化的功能, 另一方面也可以利用传统荧光材料自身高的发光效率。采用了ΔE_{ST}为0.06 eV的TADF材料(DIC-TRZ)作为主体, 高发光效率的黄光客体(DDAF)作为染料, 在荧光OLED中实现了超过12%的高外量子效率。

不仅单分子, 双分子体系也可以给出TADF。Adachi等[32]发现, 激基复合物体系也可以给出TADF。这是因为激基复合物体系可以将HOMO与LUMO分布在2个分子上, 从而得到很小的三线态。利用*m*-MTDATA/3TPYMB构筑的激基复合物器件可以得到5.4%的效率。

然而, 对于激基复合物的发光, Monkman等[33]发现, 在NPB: TPBI体系中, 激基复合物的延迟荧光来自于TTA而非TADF。原因在于组成激基复合物体系的材料之一NPB的三线态太小, 激基复合物的三线态激子会向NPB转移, 因此只能通过TTA实现三线态的上转换形成单线态。

1.2.3 其他方法　马於光课题组[34]最近报道了一种非共平面的D-π-A型无金属、非掺杂有机蓝光电致发光材料, 其外量子效率达到了5.02%, 最大电流效率5.66 cd/A。研究发现, 如此高的效率可能是由于同时利用材料的电荷转移激发态(CT态)和定域激发态(LE态)而引起的。该结果为研究具有实际应用价值的高效率荧光蓝光器件开辟了新的途径。该组[35]近期报道了一种红光电致发光材料TPA-NZP, 其外量子效率达到了14%。此外Kondakov等[36]利用三线态-三线态(TTA)湮灭, 也实现了11.3%的荧光外量子效率, 接近TTA荧光12.5%的外量子效率极限值。

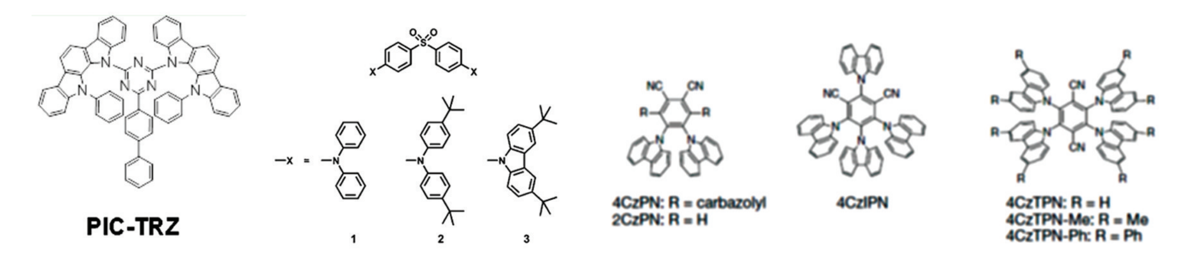


图5 文献报道的热活化延迟荧光材料[26-28]

Fig.5 Molecular structures of the reported TADF materials[26-28]

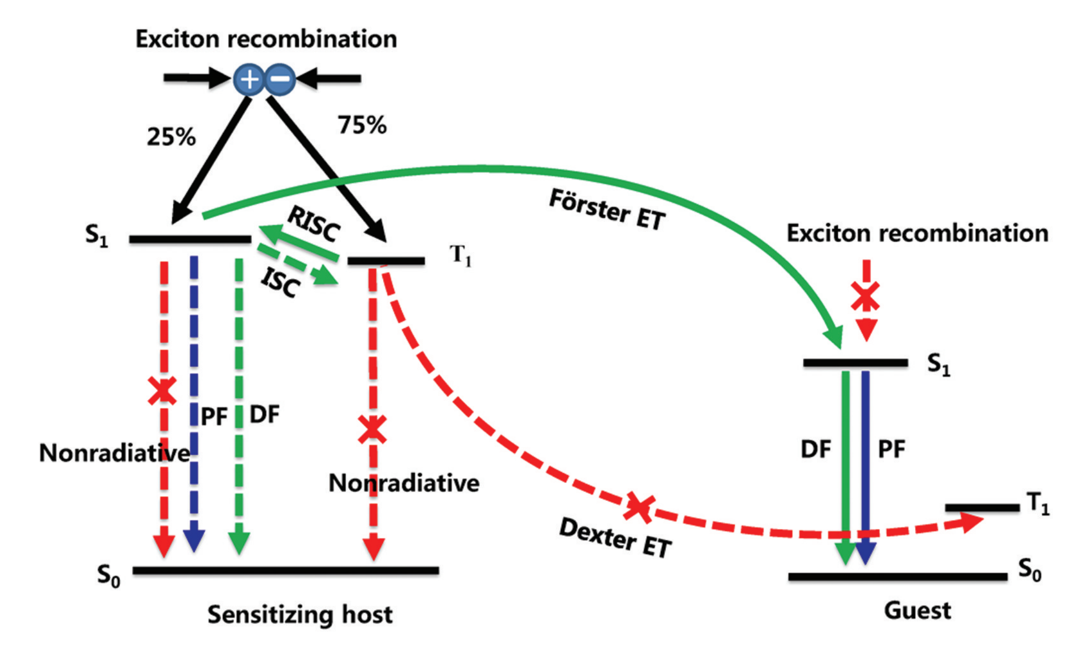
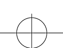
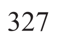


图6 低单-三线态能隙材料作为主体实现热活化敏化荧光示意图[31]

Fig.6 Diagram for TADF sensitized fluorescence based on host materials with small ΔE_{ST}[31]





1.3 白光器件

白光OLED(WOLED)作为一种新型的固态光源, 在照明和平板显示背光源等方面有着良好的应用前景, 吸引了学术界和产业界的广泛关注。白光OLED的研究, 根据材料发光过程的不同, 白光OLED的实现具体可分为荧光、磷光以及荧光/磷光类的混合型白光OLED; 根据材料属性的不同, 具体可分为小分子白光OLED和聚合物白光OLED。

1.3.1 全荧光白光器件 全荧光器件是目前研究得较多的一类器件, 其工艺也最成熟, 并已实现产业化。

为了提高白光器件的寿命, 邱勇等[37]构建了新型的双发光层器件结构以调节复合区域, 同一发光染料掺杂在具有不同传输特性的发光层中。其中, 采用双极性主体的发光层拓宽了载流子复合区域, 减少了发光猝灭; 而电子传输性的主体能阻挡空穴和激子, 有利于效率的提高。双发光层显著提高了OLED器件的稳定性, 采用该结构的全荧光白光OLED, 寿命在1000 cd/m^{2}超过150000 h。不过, 由于荧光白光器件的内量子发光效率通常<25%, 难以满足高效率照明的需求。

1.3.2 全磷光白光器件 磷光发射充分利用了激发三重态 T_1 向 S_0 的跃迁, 使得有机电致磷光器件的最高内量子效率可达100%。

蓝色磷光材料由于其磷光寿命短和三线态能级要求较高, 容易造成器件色稳定性差与影响器件寿命, 尤其是在高工作电压下, 三线态激子的猝灭, 使得器件效率衰减得较快, 仍是制约WOLED发展的主要因素。Kido[38] 等研发出新型的蓝色磷光材料Ir(dbfmi), 利用红绿蓝三原色成色原理, 采用绿色磷光材料Ir(ppy)$_3$和橘红色磷光材料PQ$_2$ Ir(dpm), 制备多发光层的全磷光白光器件, 最大功率效率为59.9 lm/W, CRI超过80, 在亮度为1000 cd/m^{2}时, 功率效率衰减到43.3 lm/W, 器件效率衰减减缓。

优异新型的主体材料, 应用于磷光器件中可有效提高器件的性能。杨楚罗和马东阁等[39]合成了新型的四芳基硅类有机双极主体材料, 并利用材料p-OXDSiTPA制备了单一发光层的磷光WOLED器件, 电流效率高达51.4 cd/A, 最高功率效率为51.9 lm/W。由于此类主体材料有双极传输性能, 器件表现出较低效率滚降现象。黄维等[40]合成了新型的膦氧基主体材料o-DBFPPO, 分别掺杂蓝色磷光材料FIrpic和红色磷光材料Ir(bt)$_2$(acac)制备单一主体多发光层的全磷光白光器件。该材料具备了较高的三线态能级(3.15 eV)和良好的电子传输能力, 因此该白光器件表现出极低的驱动电压, 在亮度为1000 cd/m^2, 驱动电压低于3.4 V, 功率效率为30.5 lm/W, 较低的效率滚降现象。

缺乏高稳定性的蓝色磷光染料, 仍是制约磷光WOLED发展重要因素。

1.3.3 混合型白光器件 蓝色磷光材料由于其磷光寿命短和三线态能级要求较高, 容易造成白光器件色稳定性差与影响器件寿命; 采用蓝色荧光材料, 混掺到黄色、红色、绿色磷光材料中, 不仅可以避免三线态-三线态湮灭, 还可提高白光器件的寿命。张晓宏等[41]通过使用蓝色荧光材料DADBT与橘色磷光染料Ir(2-phq)$_3$进行混掺, 制备单发光层的混合型白光器件, 最高功率效率为67.2 lm/W, 内量子效率为26.6%。马东阁等[42]采用了橙色磷光/蓝色荧光的多层混合型结构, 制备WOLED器件, 在高亮度下, 表现出较低的效率滚降现象, 最高电流效率为42.5 cd/A, 在亮度为1000 cd/m^{2}下, 器件的功率效率仅衰减到40 cd/A。

相对于多层混合型白光OLED器件而言, 单发光层的白光器件可有效降低制备工艺和生产成本。张晓宏等[43]采用D-π-A体系合成了新型的蓝色荧光材料DPMC和DAPSF, 其具有双极传输性能, 而且具有较高的三线态能级。通过掺杂绿色磷光材料Ir(ppy)$_3$和红色磷光材料Ir(2-phq)$_3$制备了单发光层的混合型WOLED器件, 该单发光层OLED器件最高功率效率为57.3 lm/W, 全内量子效率为21.8%, 驱动电压为2.4 V。

结合优异的光取出技术, 混合型白光OLED器件将会在照片领域获得长足的发展。

1.3.4 包括小分子和聚合物的湿法白光 相对于真空蒸镀的白光器件而言, 通过湿法制备WOLED器件, 可有效缩减制备工艺和降低生产成本, 且可精确的薄膜中材料掺杂比例, 有效的提高材料的利用率。

利用不同基团之间的不完全能量传递, 单个聚合物发光材料也可实现白光, 通过控制单个聚合物链段上不同基团的比例, 达到控制不同发光基团之间的不完全能量传递, 从而实现单一聚合物产生白光。陈军武等[44]合成了新型的共轭聚合物PF-DTBTA, 通过Suzuki偶联反应将蓝光基团2, 7-芴和橙光基团4, 7-二噻吩基苯并三唑(DTBTA)进行共聚, 调节DTBTA的比例可获得一系列的共轭聚合物PF-DTBTA, 其中, 当DTBTA浓度比例很低时, 可得到PF-DTBTA$_{0.03\sim0.1}$的系列共聚物, 由于基团芴到单元DTBTA存在部分能量转移, 该系列共聚物的电致发光谱为白光。通过制备单一组分聚合物WOLED器

件, 最高电流效率为11 cd/A, 内量子效率为5.09%, 而且在高电流5 mA到60 mA下, 白光光谱表现非常稳定, CIE值维持在(0.33, 0.43)不变。吴宏斌等[45]研发出新型的黄色磷光材料, 并采用红色磷光材料Ir-G2、蓝色磷光材料FIrpic、绿色磷光材料$Ir(mppy)_3$共掺杂到主体材料聚乙烯咔唑(PVK)中, 湿法制备了单发光层聚合物磷光白光器件, 最高电流效率达到60.1 cd/A, 最大功率效率为37.4 lm/W, 内量子效率为28.8%, 可与传统的磷光白光蒸镀器件相媲美, 极大的缩小了与多层白光器件的差距。

相对于聚合物, 采用湿法制膜的有机小分子电致发光器件能够结合小分子和聚合物的优点, 同时具备材料易于合成和提纯、制备工艺简单及成本较低的特点。谢志元等[46]采用树枝状主体材料H2(三线态能级为2.89 eV)和合成了新型的橙色磷光染料$Ir(Flpy\text{-}CF3)_3$, 与传统蓝色磷光染料FIrpic溶于氯苯溶液中混掺到主体材料H2中, 制备了小分子湿法全磷光WOLED器件, 该白光OLED器件性能较高, 最高电流效率为70.6 cd/A, 功率效率为47.6 lm/W, 内量子效率为26.0%, 与传统照明的荧光灯管功率不相上下。

1.4 湿法制备工艺

打印与印刷制备小分子OLED器件近年来受到了广泛关注。荷兰研究机构Holst Centre的Gorter等人[47]研究了喷墨打印制备小分子电致发光器件及其影响因素, 器件结构为ITO/PEDOS: PSS/NPB/Alq_3/LiF/Al。他们对比研究了蒸镀或打印方法制备的NPB/Alq_3功能层对器件性能影响, 并指出喷墨打印的有机薄膜形貌均一性差是制约器件效率<0.1 lm/W的重要因素。Hernandez-Sosa[48]研究组通过凹版印刷方法制备了柔性小分子OLED, 器件结构为: PET/ITO/PEDOT: PSS/发光层/Ca/Ag, 发光层中加入超高分子量聚苯乙烯(UHMW-PS)起到调控粘度作用, 并不影响器件电学性能。凹版印刷的绿光小分子OLED器件最高效率为7.7 cd/A, 器件亮度大于850 cd/m^2, 起亮电压3.5 V[48]。

近年来, 多个课题组报道了基于湿法工艺制备的过渡金属氧化物空穴注入层及其在有机发光器件中的应用。Höfle等人[49]使用乙氧基钨类化合物为前驱体, 经旋涂、水解后得到室温制备的WO_3空穴注入层。他们制备了结构为ITO/ HIL/ TCTA: FIrpic/ TPBi/ LiF/ Al的有机电致发光器件(图7), 测试结果表明, 基于这类湿法WO_3的有机电致发光器件效率可达到14 cd/A, 显著高于以传统PEDOT: PSS作为空穴注入层的OLED器件(8 cd/A)。他们也指出, $W(OEt)_6$前驱体转化为WO_3的过程可在空气中进行。马东阁课题组[50]将MoO_3粉末溶于氨水或过氧化氢, 随后进行紫外臭氧处理, 从而在室温下通过溶胶凝胶法制备得到MoO_3空穴传输层。他们发现与PEDOT: PSS作注入层的器件相比, 湿法MoO_3的OLED器件效率与之相当或更好, 而器件寿命则提高了两个数量级, 达到数百小时。

邱勇课题组[51]从传统的有机小分子传输材料TPD入手, 通过真空蒸镀和溶液旋涂两种镀膜方式得到薄膜, 比较不同方法得到薄膜与器件性质差异。通过空间电荷限制电流法(SCLC)来测试薄膜的载流子迁移率, 表明湿法TPD薄膜制备的单载流子器件空穴迁移率略高于蒸镀薄膜制备的单载流子器件。他们认为湿法薄膜密度增加, 小分子堆积更加致密, 从而影响了薄膜内空穴传输。同时, 他们也制备了结构为ITO/TPD (蒸镀或旋涂, 70 nm)/Alq3 (70 nm)/LiF(0.5 nm)/Al的有机电致发光器件, 结果表明湿法器件显示了更高的注入电流密度和更高的发光强度。他们认为湿法旋涂制备的薄膜表面更加平整有利于界面电荷累积, 同时高空穴迁移率提高了器件电流密度。

1.5 柔性器件技术

Pei等[52]报道了在柔性有机发光电化学池(LEC)阳极结构中使用纳米复合物光驱出结构提高器件效率。钛酸锶钡纳米颗粒分散于聚合物基体中以提高光驱出效率, 碳纳米管和银纳米线则作为电极沉积在基底表面(图8)。绿光器件10, 000 cd/m^2亮度下电

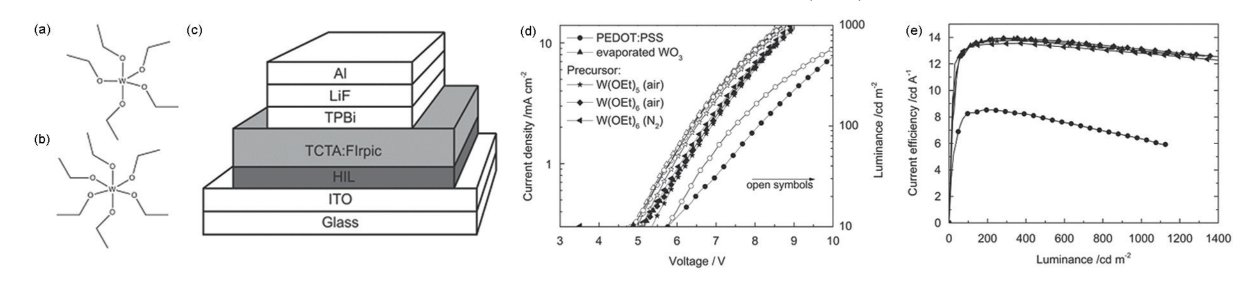


图7 湿法制备WO_3空穴传输层的有机电致发光器件及其与PEDOT: PSS器件性能对比[49]

Fig.7 OLED device structures with solution-processed WO_3/PEDOT: PSS as the hole transporting layers and performances of the devices[49]

流效率达到118 cd/A, 最大外量子效率为38.9%, 效率比基于玻璃/ITO的器件提高246%; 白光器件效率为46.7 cd/A外量子效率达30.5%, 效率提高224%。他们制备的柔性LEC在曲率半径3 mm反复弯曲测试下器件性能无明显衰减。

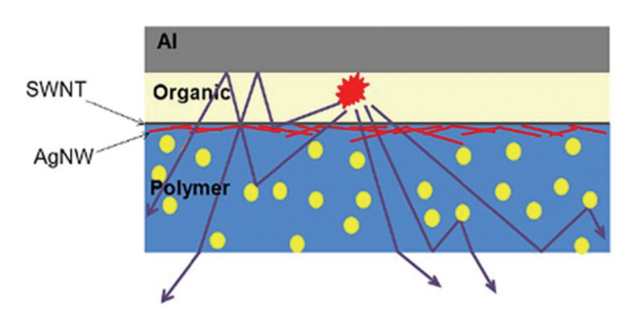
Kim等人[53]报道了低功耗的柔性有机发光显示器件。他们首次制备了含薄膜封装层(TFE)覆盖的微腔和低温滤光片(LTCF)的柔性顶发光OLED器件。LTCF和微腔被用于减少光反射, 从而提高效率。通过这种新型光学结构设计, 器件对比度在500 lux下达到14∶1, 暗室中达到150000∶1。这种结构的柔性OLED器件功耗比目前普遍使用的基于极化膜的OLED技术降低了30%。

Pei等[54]近年多次报道了可拉伸柔性的有机发光电化学池(LEC)器件。2011年, 他们采用了低电阻、高透明度和低表面粗糙度的碳纳米管聚合物复合电极结构, 这种复合电极在拉伸长度50%以内电阻变化不大。所制备的发光器件可被拉伸45%而无显著性能下降。这是世界上第一个电极、半导体和电介质层均可被拉伸的有机发光器件。2012年, Pei等[55]又使用了银纳米线聚合物复合材料制备了可拉伸的透明电极。当拉伸50%时, 电极方块电阻仅升高了2.3倍, 即使是在往复拉伸600次测试后方块电阻也只升高为8.5倍。

Edman等人[56]使用狭缝涂布方式(slot-die coating)印刷柔性有机发光电化学池(LEC)器件。器件结构为: PET/PEDOT: PSS/发光层/ZnO纳米颗粒, 发光层为商品化的共轭聚合物superyellow, 掺杂KCF_3SO_3和聚氧化乙烯(PEO)。他们首先在柔性PET衬底上通过滚筒卷涂ZnO纳米颗粒作阴极, 再滚筒卷涂有机功能层, 最后以同样的方法制备阳极, 器件制备过程完全在空气中进行(图9)。该方法制备的黄绿光LEC器件电流效率为0.6 cd/A, 10 V下亮度为150 cd/m^2。这种方法为连续滚筒式(roll-to-roll)制备廉价柔性有机电致发光器件提供了思路。

2 有机半导体传输机理研究

有机材料的分子排布取向对OLED性能的影响



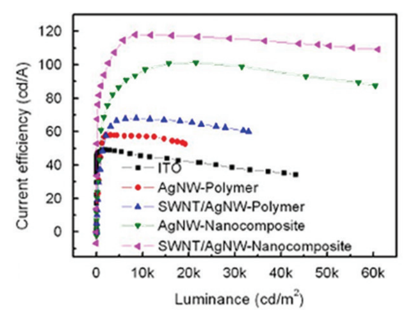


图8 Pei等报道的柔性阳极纳米复合物光驱出LEC器件及效率[52]

Fig.8 Wave guide mode and current efficiencies of the LEC device using nano-compounds as transparent anode[52]

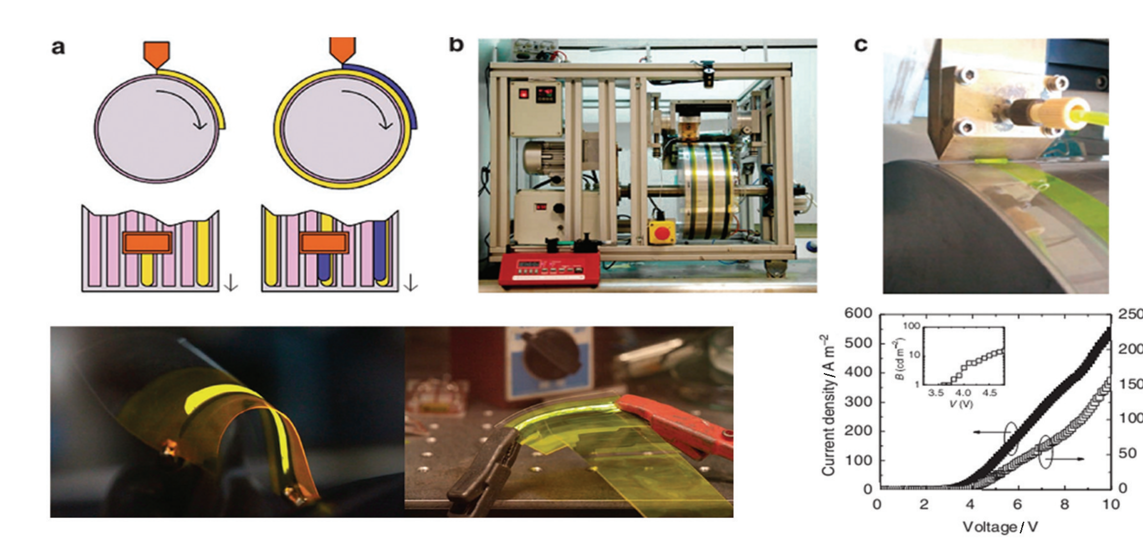


图9 狭缝涂布方式印刷制备柔性高分子有机电致发光器件[56]

Fig.9 Printed flexible OLEDs fabricated by slot-die coating method[56]

日益得到重视。Kido和Yokoyama等[57]人制备了B2PyMPM、B3PyMPM和B4PyMPM三种材料, 他们发现, B4PyMPM和B3PyMPM基本上与基板平行排列的程度较好, B2PyMPM与基板平行排列的程度较差。后两个化合物的迁移率之所以比B2PyMPM高, 是由于CH−N氢键使得分子之间的堆积更加有序, 而B4PyMPM由于偶极矩较小, 能量无序度较低, 有利于电子传输, 所以迁移率比B3PyMPM高[58]。他们同时发现, 分子排布不仅影响材料中载流子的迁移率, 具有水平取向的染料分子还有利于提高器件的光取出效率[59]。

Kim等[60]对染料分子Ir(ppy)2(acac)进行了理论研究。他们发现, 该铱配合物掺杂到TCTA: B3PYMPM中的水平: 垂直偶极矩倾向于0.77: 0.23, 在这种情况下, 器件的外量子效率为30%, 与文献中报道的实验值非常接近。他们的模拟结果同时表明, 当该染料分子完全处于水平取向时, 器件的外量子效率可提高到46%。

如何理解和预测有机无定型材料的载流子传输特性一直是一个难题。很多传统的方法很大程度上依赖于经验参数, 不利于进一步了解有机半导体内部的载流子传输过程。邱勇课题组[61]利用波恩-奥本海默分子动力学模拟了有机小分子ADN的无定型堆积状态, 在此基础上利用非绝热的分子动力学计算了不同分子之间的载流子传输速率, 计算表明空穴迁移率为电子迁移率的1.4-1.8倍, 且都在$10^{-3}cm^2V^{-1}s^{-1}$数量级。计算出的空穴迁移率与文献报道的实验数据十分接近。这种计算方法有希望被用来预测有机无定型材料的载流子迁移率。

近年来, 高迁移率的聚合物材料被逐渐研发出来。2012年, Lu等人[62]研发出了具有超过10 $cm^2V^{-1}s^{-1}$的聚合物。在2013年, Kang等人[63]制备的聚合物迁移率达到了12 $cm^2V^{-1}s^{-1}$。而在2014年, Tseng等[64]人通过基板图案化, 使PCDTPT的迁移率达到了23.7 cm^2 V^{-1} s^{-1}。这些值已经接近有机单晶的的迁移率。新型高迁移率的聚合物材料具有较低的活化能。在高迁移率的聚合物体系中, 载流子主要在刚性的链内和晶区构成的网络中进行传输。宏观的无序不会对传输造成太大影响。在聚合物链和晶区中, 载流子的传输都较快, 所以材料可以体现出较高的迁移率[65]。

对无定形材料而言, 了解分子结构与宏观性质关系最大的障碍是未知的堆积方式。在广泛使用的高斯无序模型(GDM)中, 把分子看作是规整排列的点, 并没有考虑聚合物中的链段与构象, 这样就难以与实际的材料对应。Noriega等人[66]建立了更为真实的模型, 通过考虑聚合物中的链段排列和可能的构型, 来更好地描述高分子材料中的载流子传输。

飞行时间(TOF)法和暗注入空间电荷限制电流(DI-SCLC)法是测试有机半导体迁移率的常用方法。但实际上, 我们对于这些测试的物理过程并不了解。在TOF测试中, 若载流子浓度较高时, 电流会受到空间电荷扰动(SCP)。在SCP作用下TOF测试对于迁移率的影响还不清楚。在DI-SCLC测试中, 通常假设电流中峰位置对应TOF测试中渡越时间的0.787倍。然而, 这是在忽略扩散和恒定迁移率的假设下得到的, 对于有机半导体并不适用。邱勇等人用蒙特卡罗模拟, 研究了从不受空间电荷影响(SCF)到空间电荷限制(SCL)作用下的电流特性。结果表明, 在TOF法测试中, SCP作用会导致电流的平台区变为尖峰, 并且峰时间随SCP作用的增强而变小。同时, 由于载流子波包后端的电场强度很弱, 载流子到达另一侧电极的平均时间会变长, 结果就是测试得到的迁移率变小[67]。这些模拟的结果已经在实验上通过对NPB和TPD的测试验[68]。对于SCL电流, 如果体系的无序度较大或温度较低, 峰时间与TOF中渡越时间的比值会远远小于0.787[69]。这很好地解释了Abkowitz等人的变温测试结果[70]。之所以会出现这样的结果, 一方面是因为在较高的无序度或低温下, 载流子波包前端较强的电场对于传输的促进作用加强了。另一方面, 在这种情况下, DI-SCLC中较高的载流子浓度也会大大促进了载流子的运输。

场效应晶体管(TFT)法也是非常常用的测试有机半导体迁移率的方法, 苏树江等人[71]对小分子材料2TNATA, TPD, NPB, TCTA和Spiro-TPD进行了系统研究。他们发现, 采用SiO_2或机型较强的材料做绝缘层, 用TFT法测试得到的迁移率比TOF法低1−2个数量级。用GDM分析表明, 在这样的器件结构中, 能量无序度较高。另一方面, 非极性的绝缘层后对于有机半导体薄膜的能量无序度影响较小, 得到的迁移率与TOF法十分接近。

近年来, 有机半导体的掺杂在有机光电技术中得到越来越重要的应用。研究掺杂对于半导体材料迁移率的影响的基础理论, 对有机发光乃至有机电子领域的发展具有重要的指导意义。掺杂物在有机半导体中通常分为陷阱和散射。从主体到散射的跳跃传输由于存在势垒, 所以通常认为散射对迁移率的影响不大。对陷阱而言, 由于载流子在陷阱中会经历一个捕获-释放的过程, 因而较大程度地降低迁移率。苏树江等[72, 73]用渡越时间法研究了NPB和

TPD主体中陷阱对迁移率的影响, 表明随陷阱深度的增加(0.1−0.2 eV), 材料的能量无序度增大, 因而迁移率降低从一个数量级增加到两个数量级。马东阁等[74]用导纳谱法对NPB主体的陷阱行为进行研究, 也得到类似的结论。邱勇[75, 76]等在多个主体中研究了不同陷阱深度(0.1−0.6 eV)对迁移率的影响, 结合蒙特卡罗模拟, 表明浅陷阱由于能较大程度地参与载流子传输, 对迁移率的降低明显, 而深陷阱由于载流子居留时间太长, 主要起减少电流的作用, 对迁移率的影响较小。通过建立捕获-逃逸模型, 定量地表明有机小分子的深浅陷阱的过渡区域在0.2−0.3 eV之间。

在有机半导体掺杂时, 常常涉及到最优化掺杂浓度的问题。这对研究迁移率随掺杂浓度的变化提出了要求。在无机半导体中, 掺杂体系的迁移率随传输介质浓度的变化存在一个临界阈值, 在临界浓度后, 迁移率随浓度成幂次关系, 这一现象称为渗透传输。近年来, 有机材料中的渗透传输逐渐受到重视。Dikin等[77]在聚苯乙烯中掺杂石墨烯, 材料电导率在0.4%的阈值浓度下就可实现显著提升。Gomez等[78]研究了电子传输材料PCBM掺杂于P3HT的渗透传输现象。邱勇等[79]研究了蒸镀法制备的小分子半导体薄膜中的渗透传输现象, 发现当CBP在Alq_3中的掺杂浓度达到9%以后, 材料的本征迁移率随浓度成幂次增加, 并通过量子化学计算表明其渗透传输的机理。渗透传输在有机半导体中的适用性, 为发展低成本的高迁移率有机半导体提供了新的思路。

3 有机发光产业现状及技术发展方向

3.1 有机发光显示

有机发光显示根据驱动方式不同分为两种, 一种是无源驱动型OLED(PMOLED), 采用行扫描的方式来实现图像显示; 一种是有源驱动型OLED (AMOLED), 采用薄膜晶体管阵列来驱动。目前全球PMOLED的发展状况如下。

日本方面, PMOLED主要的生产厂家是TDK与Pineer。TDK除了生产传统小尺寸PMOLED显示屏, 还于2011年推出透明的PMOLED显示屏。另Futaba购买了TDK的TDK Micro Device Corporation建立了自己的PMOLED生产线, 除进行常规PMOLED产品的生产, 还推出了可弯曲的PMOLED样品。三菱公司通过拼接的方式, 实现了155英寸的大屏幕OLED显示。

台湾方面, 早期PMOLED生产厂家包括联宗光电、奇美、铼宝等多家。目前PMOLED的厂商主要是智晶光电与铼宝。智晶光电成立于2005年, 产品包括单色OLED、区彩OLED、全彩OLED绘图型OLED、字符型OLED及客制化设计等产品。铼宝是台湾第一家投入PMOLED研发及生产的厂家, 拥有多条PMOLED产线。

与韩国、台湾多条OLED生产线停产或倒闭相比, 国内大陆的OLED产业逆势而上。基于清华大学技术创建的维信诺科技有限公司, 建成了中国大陆第一条OLED中试线和我国第一条大规模PMOLED生产线。维信诺生产的单色、多色、彩色OLED显示屏已广泛应用于仪器、仪表、消费电子等显示产品领域, 2012年产量居世界第一位。

有机发光显示的发展方向是AMOLED。近年来, 业界各大企业纷纷投入大量资源进行AMOLED相关技术的开发和产业化, 其主要产品应用领域包括智能手机、手持游戏机和数码相机等高阶产品, 2014年AMOLED TV产品也批量进入市场。AMOLED产业在国际范围内的竞争体现为国家和地区之间的竞争, 其未来成败将主要取决于中小尺寸生产良率和大型化技术能否获得大幅突破。

到目前为止, 全球仅有韩国三星已实现中小尺寸AMOLED产品大规模量产, 约占全球98%市场份额; 韩国的LGD、台湾地区的AUO、大陆的和辉光电也有少量出货。在大尺寸AMOLED产品方面, 日本索尼于2007年推出11英寸OLED电视, 韩国LGD于2009年推出15英寸OLED电视, 并于2014年大规模生产; 2012年索尼推出17英寸和25英寸BVM-E监视器。

在AMOLED领域, AMOLED显示屏已被韩国三星大规模应用于中小尺寸高端智能手机市场, 并逐步朝中大尺寸、高分辨率的应用方向发展。虽然AMOLED显示屏目前的成本仍相对较高, 但由于其具备更优越的性能, 代表了中高端显示屏的发展趋势, 三星、诺基亚等国际手机大厂对其产品应用态度非常积极。

在大尺寸AMOLED样品方面, 台湾地区友达在CES 2012上展示了32英寸氧化物AMOLED显示屏, 韩国三星与LGD在CES2012上展示了55英寸AMOLED TV, 采用白光加滤色膜方案的LGD最先批量生产AMOLED电视, 2014年共出货7万7千台。日本东芝、日立和索尼于2012年4月宣布合并中小型液晶面板业务, 成立新公司“日本显示器”, 以加快在OLED领域的研发进程, 应对韩国企业的竞争。索尼和松下在CES 2013上同时对外展示了56

英寸AMOLED TV样机。

中国政府对AMOLED产业高度重视，已有加强AMOLED产业扶持政策的出台。在《十二五产业技术创新规划》、《十二五科技规划》等多个规划中，AMOLED显示被列入重点技术发展方向。各地方政府也积极出台了扶持AMOLED产业发展的专项规划，并给予相关资金和税收等方面的扶持政策。经过多年发展，中国的AMOLED生产线建设已全面铺开。维信诺、上海和辉光电、京东方等企业的多条AMOLED量产线也先后建成并投产。

维信诺公司基于十数年OLED技术积累和PMOLED大规模量产的经验，于2009年与昆山工研院和昆山经济技术开发区一同投资成立了昆山工研院新型平板显示技术中心，并于2010年建成国内首条AMOLED中试生产线。经过3年多的努力，在国内率先全线打通AMOLED显示屏制造工艺，成功突破AMOLED核心技术，先后开发出2.8英寸、3.5英寸、4.6英寸和7.6英寸等多款中小尺寸全彩AMOLED显示屏，并在2011年研制成功12英寸AMOLED TV样机，实现了国内大尺寸AMOLED技术的重大突破。2011年8月，维信诺公司开始筹建5.5代AMOLED大规模量产线，并于2014年底完成建设，目前已进入试产阶段。

上海天马于2010年在4.5代LCD生产线的基础上进行了改造，完成AMOLED中试线的建设，已先后成功开发出3.2英寸、4.3英寸和12英寸样品，并于2014年底开始AMOLED量产线建设。同时，在厦门投资建设的5.5代LTPS-LCD生产线中也已考虑将部分产能用于AMOLED生产。

上海和辉光电成立于2012年10月，已建成4.5代AMOLED量产线，产品主要为移动设备用中小尺寸显示器，5英寸HD分辨率AMOLED已批量出货。

京东方在AMOLED技术领域也已进行了较多技术开发和产业化积累。截至目前，已开发出3.7和2.8英寸AMOLED全彩显示屏，并成功点亮基于氧化物半导体的17英寸AMOLED全彩显示屏。另外，京东方鄂尔多斯的5.5代产线基于LTPS TFT背板技术，可用来生产TFT-LCD和AMOLED面板，玻璃基板尺寸为1300 mm×1500 mm，设计产能为阵列玻璃基板投片量5.4万片/月，目前已进入产能爬坡阶段。

华南理工大学在国际上最先开展了含镧系金属的氧化物TFT的研究，2013年9月，华南理工大学和广州新视界光电科技有限公司合作，研制成功了采用Ln-IZO驱动的彩色柔性AMOLED显示屏。

到目前为止，国内在AMOLED相关技术领域与国际上仍有一定差距，在AMOLED显示产业上也仍面临诸多问题：OLED产业整体规模不大；资金投入相对缺乏；基础研究不足；产业配套不完善。然而，由于目前国际上也只有韩国三星和LGD大批量生产AMOLED显示屏，因此国内厂商亟需抓住机遇，加快AMOLED量产线建设速度，以尽快缩小差距。

3.2 有机发光照明

作为照明光源，以平面发光为特点的OLED具有更容易实现白光、超薄光源和任意形状光源的优点，同时具有高效、环保、安全等优势。在照明领域中，OLED不仅可以作为室内外通用照明、背光源和装饰照明等，甚至可以制备富有艺术性的柔性发光墙纸，可单色或彩色发光的窗户，可穿戴的发光警示牌等梦幻般的产品。

由于看到了白光OLED在照明领域的巨大潜力，很多OLED公司和国际上知名的照明产品公司如美国GE、德国欧司朗、荷兰飞利浦和日本松下电工等都已经开展OLED照明器件的研究开发，已经有小批量产品上市。在2013年日本东京的照明展上，多家日本公司也各自推出了OLED照明屏体及应用灯具产品/样品，将OLED照明的市场化又向前推进了一步。

未来OLED照明产品在外观上将向大尺寸、透明化、柔性化、可任意造型的方向发展，从性能上将会不断提高光效、延长寿命，从价格上也将迅速降低，不断缩小与现有照明技术的差距。未来3-5年是OLED照明技术、产业、市场发展的关键时期，美国、欧洲、日本等国家和地区的政府和企业纷纷在OLED照明上加大投资和研发力度，力争在未来的OLED照明产业中占据有利的地位。

由于看到了WOLED在照明领域的巨大潜力，国外多家大公司和研究机构也在广泛致力于高效率、长寿命的白光照明技术的研发，全球有160家左右的厂家和研发机构等致力于OLED照明技术的相关研究及产业化推广。

目前，WOLED器件的发展目标是使之真正成为具有低成本、高效率、长寿命的平面光源。其技术发展趋势是在高亮度下实现大面积、高效率、高稳定性和高显色指数，同时力求降低器件成本。在世界各国政府的大力支持以及产业界的高度重视下，WOLED的研发已经取得了显著进展。早在2008年美国的UDC就开发出了效率达到103 lm/W的OLED器件，但是寿命不够理想，离实用化的

距离较远; 在随后几年中, 各国OLED照明技术的研发致力于同时提高效率和寿命两个指标。如表1所示, 2012年, 松下开发的白光OLED器件达到了142 lm/W的高效率, 寿命在5万小时以上; 在2013年, NEC和山形大学开发的OLED器件更达到了156 lm/W的光效, 是目前全球报道的OLED照明最高光效, 同时在器件的寿命上也有了较大的提高。

尽管目前中小尺寸的OLED照明器件的光效普遍达到了100 lm/W以上, 但随着OLED发光面积的增大, 还需要解决一系列新产生的相关技术问题, 才能将屏体的技术指标相应的提高。从各个厂家的研发数据来看, 屏体的效率普遍在40~80 lm/W左右。

在OLED照明技术稳步提升的同时, 厂家也在积极推进OLED照明产品的市场化进度。自2008年3月欧司朗公司首次在全球推出第一款OLED照明产品以来, 全球各个厂家也陆续推出了OLED照明产品, 推动着OLED照明从研发向市场转化。2009年开始, 飞利浦、欧司朗、日本的Lumiotec、北京维信诺也都在市场上相继推出了OLED照明屏产品, 2010年韩国的LG、日本的柯尼卡-美能达、东芝等公司也在市场上推出了自己的OLED照明屏体产品。与此同时, 美国的Acuity-Brands, 欧洲的瑞高等灯具下游公司也都开发出了基于OLED照明屏体的下游应用灯具。

在2013年日本的LED/OLED照明展中, 北京维信诺集中展示了批量生产的尺寸为85 mm×85 mm的OLED照明屏体, 松下、Lumiotec等日本公司也同时展示了批量生产的类似规格的OLED照明屏体; 在随后举办的日本东京照明展中, 除继2012年之后连续参展的NEC照明、KANEKA、柯尼卡美能达控股、东芝、松下(松下出光OLED照明)、三菱电机照明之外, 岩崎电气、ODELIC、小泉照明、日立制作所、山田照明、DN LIGHTING、日本精机、山形县产业技术振兴机构等也首次展出了OLED照明以及面板。特别值得注意的是, 日本精机供应3种规格(90 mm×90 mm、125 mm×125 mm和280 mm×37 mm)的OLED照明屏产品。3款产品已于2013年4月上市, 同时提出了非常有竞争性的价格: 90 mm见方(45 lm)为6000日元, 125 mm见方(70 lm)为9000日元。76.2 mm见方、14 lm的彩色OLED照明也在开发之中。从厂商端来看, OLED照明向市场上的

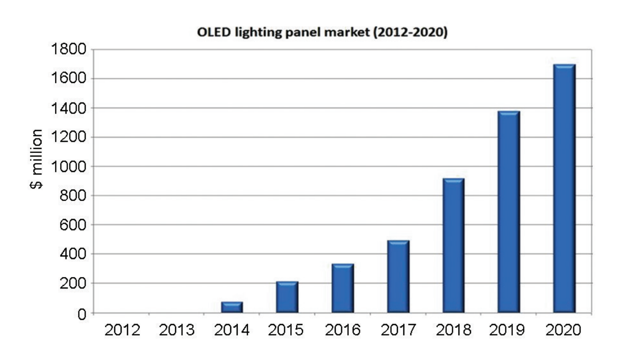


图10 OLED照明市场预测(源于: Yole Développement 2012年)

Fig.10 OLED lighting panel market prediction 2012-2020 (Yole Développement, 2012)

表1 白光OLED器件和屏体水平性能(1000 cd/m²)

Table 1 Performances of white light OLEDs at Device level and Screen level (1000 cd/m²)

Classification	Company/Institution	Time	Size/cm²	Efficiency / (lm/W)	Lifetime/LT_{50}(h)	CRI
Device level (<4 mm²)	Visionox	2013	/	99	> 50,000	87
	NEC/Yamagata University	2013	/	156	/	/
	Panasonic /Idemitsu	2012	/	142	50,000	85
	Panasonic /Idemitsu	2011	/	128	30,000	83
	UDC	2010	/	113	30,000	/
Screen level	LG Chemistry	2013	81	80	>100,000	84
	Visionox	2013	41	40	10,000	87
	NEC/Yamagata University	2013	20	75	/	/
	Panasonic /Idemitsu	2012	25	87	100,000	82
	Philips/ Konica	2011	37	45	10,000	85

全面普及发起了挑战。

4 展望

据Yole Development 2012年预测, 全球OLED照明产业在2020年达到17亿美元。未来2-5年是OLED照明技术、产业、市场发展的关键时期。OLED照明屏体将向大面积化、高可靠性及高效率发展, 通过原材料选型、制备工艺改进降低制造成本。从应用领域来看, OLED照明产品将首先应用在装饰和室内照明市场上, 未来将逐步拓展到通用照明及广告、医疗、工业、汽车等领域。根据Display Search的调查预测, 包括荷兰Philips、美国GE、Konica Minolta、日本Lumiotec、德国OSRAM在内的WOLED照明技术与产品开发的国际大厂, 将在2013~2015年逐步进入量产, 预期WOLED照明应用将从2013年开始扩大, 并在2018年增长到60亿美元的规模。根据市场调研机构NanoMarkets的数据, OLED照明市场到2015年将增加到59亿美元。台湾地区的工研院预测, 2020年市场规模将达到140亿美元。尽管预测会出现一些偏差, 但可以预见的是, 未来将会有更多的企业、机构以及投资者进入该领域, 技术的竞争将更加激烈, 这无疑将推动OLED照明技术更快走进人们的生活, 促进WOLED照明产业在全世界范围内取得更大的发展。

参 考 文 献

1 M. Pope, H. Kallmann, P. Magnante, Electrolum inescence in organic crystals, J. Chem. Phys., **38**, 2042(1963)

2 C. W. Tang, S. A VanSlyke, Organic electroluminescent diodes, Appl. Phys. Lett., **51**, 913(1987)

3 M. A. Baldo, D. F. O' Brien, Y. You, et al., Highly efficient phosphorescent emission from organic electroluminescent devices, Nature, **395**, 151(1998)

4 C. Adachi, Third generation OLED by hyperfluorescence, SID Symposium Digest of Technical Papers, **44**, 513(2013)

5 H. Liu, G. Cheng, D. H. Hu, et al., A highly efficient, blue-phosphorescent device based on a wide-bandgap host/FIrpic: rational design of the carbazole and phosphine oxide moieties on tetraphenylsilane, Adv. Funct. Mater, **22**, 2830(2012)

6 D. H. Yu, F. C. Zhao, C. C. Han, et al., Ternary ambipolar phosphine oxide hosts based on indirect linkage for highly efficient blue electrophosphorescence: towards high triplet energy, low driving voltage and stable efficiencies, Adv. Mater, **24**, 509(2012)

7 C. L. Yang, L. P. Zhu, T. X Liu, et al., Using an organic molecule with low triplet energy as a host in a highly efficient blue electrophosphorescent device, Angew. Chem. Int. Ed., **53**, 2147(2014)

8 H. Sasabe, J. Takamatsu, T. Motoyama, et al., High-efficiency blue and white organic light-emitting devices incorporating a blue iridium carbene complex, Advanced Materials, **22**, 5003(2010)

9 H. H. Chou, C. H. Cheng, A highly efficient universal bipolar host for blue, green, and red phosphorescent OLEDs, Advanced Materials, **22**, 2468(2010)

10 Z. M. Hudson, Z. B. Wang; M. G. Helander, et al., N-heterocyclic carbazole- based hosts for simplified single- layer phosphorescent OLEDs with high efficiencies, Adv. Mater, **24**, 2922(2012)

11 D. D. Zhang, L. Duan, Y. L. Li, et al., Towards high efficiency and low roll- off orange electrophosphorescent devices by fine tuning singlet and triplet energies of bipolar hosts based on indolocarbazole/1, 3, 5- triazine hybrids, Adv. Funct. Mater., 2014, DOI: 10.1002/ 201303926

12 S. J. Su, C. Cai, J. J. Kido, RGB phosphorescent organic light-emitting diodes by using host materials with heterocyclic cores: effect of nitrogen atom orientations, Chemistry of Materials, **23**, 274 (2011)

13 E. Mondal, W. Y. Hung, H. C. Dai, et al., Fluorene-based asymmetric bipolar universal hosts for white organic light emitting devices, Adv. Funct. Mater., **24**, 3096(2013)

14 H. Huang, Y. X. Wang, B. Pan, et al., Simple bipolar hosts with high glass transition temperatures based on 1, 8-disubstituted carbazole for efficient blue and green electrophosphorescent devices with "ideal" turn-on voltage, Chem. Eur. J., **19**, 1828(2013)

15 K. Wang, F. C. Zhao, C. G. Wang, et al., High- performance red, green, and blue electroluminescent devices based on blue emitters with small singlet - triplet splitting and ambipolar transport property, Adv. Funct. Mater, **23**, 2672(2013)

16 D. B. Xia, B. Wang, B. Chen, et al., Self-host blue-emitting iridium dendrimer with carbazole dendrons: nondoped phosphorescent organic light-emitting diodes, Angew. Chem. Int. Ed., **53**, 1048(2014)

17 H. Fukagawa, T. Shimizu, H. Hanashima, et al., Highly efficient and stable red phosphorescent organic light- emitting diodes using platinum complexes, Adv. Mater., **24**, 5099(2012)

18 Z. M. Hudson, C. Sun, M. G. Helander, et al., Highly efficient blue phosphorescence from triarylboron- functionalized platinum(II) complexes of N- heterocyclic carbenes, J. Am. Chem. Soc., **134**, 13930(2012)

19 T. Fleetham, J. Ecton, Z. X. Wang, et al., Single-doped white organic light- emitting device with an external quantum efficiency over 20%, Adv. Mater., **25**, 2573(2013)

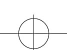
20 I. Cho, S. H. Kim, J. H. Kim, et al., Highly efficient and stable deep-blue emitting anthracene-derived molecular glass for versatile types of non-doped OLED applications, J. Mater. Chem., **22**, 123(2012)

21 K. H. Lee, J. K. Park, J. H. Seo, et al., Efficient deep- blue and white organic light-emitting diodes based on triphenylsilane-substituted anthracene derivatives, J. Mater. Chem., **21**, 13640(2011)

22 T. Zhang, D. Liu, Q. Wang, et al., Deep- blue and white organic light- emitting diodes based on novel fluorene- cored derivatives with naphthylanthracene endcaps, J. Mater. Chem., **21**, 12969(2011)

23 J. H. Huang, J. H. Su, X. Li, et al., Bipolar anthracene derivatives containing hole- and electron-transporting moieties for highly efficient blue electroluminescence devices, J. Mater. Chem., **21**, 2957 (2011)

24 K. R. Wee, W. S. Han, J. E. Kim, et al., Asymmetric anthracene-



based blue host materials: synthesis and electroluminescence properties of 9-(2-naphthyl)-10-arylanthracenes, J. Mater. Chem., **21**, 1115(2011)

25 C. J. Chiang, A. Kimyonok, M. K. Etherington, et al., Ultrahigh efficiency fluorescent single and Bi-layer organic light emitting diodes: the key role of triplet fusion, Adv. Funct. Mater., **23**, 739 (2013)

26 A. Endo, K. Sato, K. Yoshimura, et al., Efficient up-conversion of triplet excitons into a singlet state and its application for organic light emitting diodes, Appl. Phys. Lett., **98**, 083302(2011)

27 Q. S. Zhang, J. Li, K. Shizu, et al., Design of efficient thermally activated delayed fluorescence materials for pure blue organic light emitting diodes, J. Am. Chem. Soc., **134**, 14706(2012)

28 H. Uoyama, K. Goushi, K. Shizu, et al., Highly efficient organic light-emitting diodes from delayed fluorescence, Nature, **492**, 234 (2012)

29 S. P. Huang, Q. S. Zhang, Y. Shiota, et al., Computational Prediction for Singlet- and Triplet-Transition Energies of Charge-Transfer Compounds, Journal of Chemical Theory and Computation, **9**(9), 3872 – 3877(2013)

30 Q. S. Zhang, B. Li, S. P. Huang, et al., Efficient blue organic light-emitting diodes employing thermally activated delayed fluorescence, Nature Photonics, **8**, 326(2014)

31 D. D. Zhang, L. Duan, C. Li, et al., High efficiency fluorescent organic light-emitting devices using sensitizing hosts with a small singlet-triplet exchange energy, Adv. Mater. 2014, DOI: 10.1002/adma.201401476.

32 K. Goushi, K. Yoshida, K. Sato, et al., Organic light-emitting diodes employing efficient reverse intersystem crossing for triplet-to-singlet state conversion, Nat. Photon., **6**, 253(2012)

33 V. Jankus, C. J. Chiang, F. Dias, et al., Deep blue exciplex organic light-emitting diodes with enhanced efficiency; P-type or E-type triplet conversion to singlet excitons? Adv. Mater., **25**, 1455(2013)

34 H. Liu, G. Cheng, D. H. Hu, et al., A highly efficient, blue-phosphorescent device based on a wide-bandgap host/FIrpic: rational design of the carbazole and phosphine oxide moieties on tetraphenylsilane, Adv. Funct. Mater, **22**, 2830(2012)

35 W. J. Li, Y. Y. Pan, R. Xiao, et al., Employing ~100% Excitons in OLEDs by Utilizing a Fluorescent Molecule with Hybridized Local and Charge-Transfer Excited State, Advanced Functional Materials, **24**, 1606(2014)

36 D. Y. Kondakov, T. D. Pawlik, T. K. Hatwar, et al., Triplet annihilation exceeding spin statistical limit in highly efficient fluorescent organic light-emitting diodes, J. Appl. Phys., **6**, 124510(2009)

37 L. Duan, D. Q. Zhang, K. W. Wu, et al., Controlling the recombination zone of white organic light-emitting diodes with extremely long lifetimes, Adv. Funct. Mater., **21**, 3540(2011)

38 H. Sasabe, J. Takamatsu, T. Motoyama, et al., High-efficiency blue and white organic light-emitting devices incorporating a blue iridium carbene complex, Adv. Mater., **22**, 5003(2010)

39 S. L. Gong, Y. H. Chen, J. J. Luo, et al., Bipolar tetraarylsilanes as universal hosts for blue, green, orange, and white electrophosphorescence with high efficiency and low efficiency roll-off, Advanced Functional Materials, **21**, 1168(2011)

40 C. Han, G. H. Xie, H. Xu, et al., A single phosphine oxide host for high-efficiency white organic light-emitting diodes with extremely low operating voltages and reduced efficiency roll-off , Advanced Materials, **23**, 2491(2011)

41 J. Ye, C. J. Zheng, X. M. Ou, et al., Management of singlet and triplet excitons in a single emission layer: A simple approach for high-efficiency fluorescence/phosphorescence hybrid white organic light-emitting device., Adv. Mater., **24**, 3410(2012)

42 Q. Wang, C. L. Ho, Y. B Zhao, et al., Reduced efficiency roll-off in highly efficient and color-stable hybrid WOLEDs: The influence of triplet transfer and charge-transport behavior on enhancing device performance, Organic Electronics, **11**, 238(2011)

43 C. J. Zheng, J. Wang, J. Ye, et al., Novel efficient blue fluorophors with small singlet-triplet splitting: hosts for highly efficient fluorescence and phosphorescence hybrid WOLEDs with simplified structure, Advanced Materials, **25**, 2205(2013)

44 L. J. Zhang, S. J. Hu, J. W. Chen, et al., A Series of Energy-Transfer Copolymers Derived from Fluorene and 4, 7-Dithienylbenzotriazole for High Efficiency Yellow, Orange, and White Light-Emitting Diodes, Advanced Functional Materials, **21**, 3760(2011)

45 J. H. Zou, H. Wu, C. S. Lam, et al., Simultaneous optimization of charge-carrier balance and luminous efficacy in highly efficient white polymer light-emitting devices, Advanced Materials, **23**, 2976(2011)

46 B. H Zhang, G. P. Tan, C. S. Lam et al., High-efficiency single emissive layer white organic light-emitting diodes based on solution-processed dendritic host and new orange-emitting iridium complex, Advanced Materials, **24**, 1873(2012)

47 H. Gorter, M. J. J. Coenen, M. W. L. Slaats, et al., Toward inkjet printing of small molecule organic light emitting diodes, Thin Solid Films, **532**, 11(2013)

48 S. Tekoglu, G. Hernandez-Sosa, E. Kluge, et al., Gravure printed flexible small-molecule organic light emitting diodes, Org. Electron., **14**, 3493(2013)

49 S. Höfle, M. Bruns, S. Strässle, et al., Tungsten oxide buffer layers fabricated in an inert sol-gel process at room-temperature for blue organic light-emitting diodes, Adv. Funct. Mater., **25**(30), 4113 (2013)

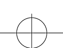
50 Q. Fu, J. S. Chen, C. S. Shi, et al., Room-temperature sol−gel derived molybdenum oxide thin films for efficient and stable solution-processed organic light-emitting diodes, ACS. Appl. Mater. Interfaces, **5**, 6024(2013)

51 S. Feng, L. Duan, L. D. Hou, et al., A comparison study of the organic small molecular thin films prepared by solution process and vacuum deposition: roughness, hydrophilicity, absorption, photoluminescence, density, mobility, and electroluminescence, J. Phys. Chem. C, **115**, 14278(2011)

52 L. Li, J. J. Liang, S. Y. Chou, et al., A solution processed flexible nanocomposite electrode with efficient light extraction for organic light emitting diodes, Sci. Rep., **4**, 4307(2014)

53 S. Kim, H. J. Kwon, S. Lee, et al., Low-power flexible organic light-emitting diode display device, Adv. Mater., **23**, 3511(2011)

54 Z. Yu, X. Niu, Z. Liu, et al., Intrinsically stretchable polymer light-emitting devices using carbon nanotube-polymer composite elec-



trodes, Adv. Mater., **23**, 3989(2011)

55 W. Hu, X. Niu; L. Li, et al., Intrinsically stretchable transparent electrodes based on silver-nanowire-crosslinked-polyacrylate composites, Nanotechnology, **23**, 344002(2012)

56 A. Sandström, H. F. Dam, F. C. Krebs, et al., Ambient fabrication of flexible and large-area organic light-emitting devices using slot-die coating, Nat. Commun., **3**, 1002(2012)

57 D. Yokoyama, H. Sasabe, Y. Furukawa, et al., Molecular stacking induced by intermolecular C-H···N hydrogen bonds leading to high carrier mobility in vacuum- deposited organic films, Advanced Functional Materials, **21**, 1375(2011)

58 N. Li, P. F. Wang, S. L. Lai et al., Synthesis of multiaryl-substituted pyridine derivatives and applications in non- doped deep- blue OLEDs as electron-transporting layer with high hole-blocking ability, Advanced Materials, **22**, 527(2010)

59 S. Y. Kim, W. I. Jeong, C. Mayr, et al., Organic light-emitting diodes with 30% external quantum efficiency based on a horizontally oriented emitter, Advanced Functional Materials, **23**, 3896(2013)

60 H. Park, J. Lee, I. Kang, et al., Highly rigid and twisted anthracene derivatives: a strategy for deep blue OLED materials with theoretical limit efficiency, J. Mater. Chem., **22**, 2695(2012)

61 H. Y. Li, L. Duan, Y. D. Sun, et al., Study of the hole and electron transport in amorphous 9, 10-Di-(2 '-Naphthyl) anthracene: the first-principles approach, J. Phys. Chem. C, **117**, 16336(2013)

62 J. Li, Y. Zhao, H. S. Tan, et al., A stable solution-processed polymer semiconductor with record high- mobility for printed transistors, Scientific Reports, **2**, 754(2012)

63 I. Kang, H. J. Yun, D. S. Chung, et al., Record high hole mobility in polymer semiconductors via side-chain engineering, J. Am. Chem. Soc., **135**(40), 14896(2013)

64 H. R. Tseng, H. Phan, C. Luo, et al., High-mobility field-effect transistors fabricated with macroscopic aligned semiconducting polymers, Adv. Mater., 2014, DOI: 10.1002/adma.201305084

65 R. Noriega, J. Rivnay, K. Vandewal, et al., A general relationship between disorder, aggregation and charge transport in conjugated polymers, Nat. Mater., **12**(11), 1038(2013)

66 R. Noriega, A. Salleo, A. J. Spakowitz, Chain conformations dictate multiscale charge transport phenomena in disordered semiconducting polymers, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, **110**(41), 16315(2013)

67 H. Y. Li, L. Duan, C. Li, et al., Transient space- charge- perturbed currents in organic materials: A Monte Carlo study, Org. Electron., **15**(2), 524(2014)

68 H. Y. Li, L. Duan, D. Q. Zhang, et al., Transient space-charge-perturbed currents of N, N′-diphenyl-N, N′-bis(1-naphthyl)-1, 1′-biphenyl-4, 4′-diamine and N, N′-diphenyl-N, N′-bis(3-methylphenyl)-1, 1′-biphenyl-4, 4′-diamine in diode structures, Appl. Phys. Lett., **104**(18), 183301(2014)

69 H. Y. Li, L. Duan, D. Q. Zhang, et al., Relationship between mobilities from time-of-flight and dark-injection space-charge-limited current measurements for organic semiconductors: A Monte Carlo study, J. Phys. Chem. C, **118**(12), 6052(2014)

70 M. Abkowitz, J. S. Facci, M. Stolka, et al., Time- resolved space charge-limited injection in a trap-free glassy polymer, Chem. Phys., **177**(3), 783(1993)

71 C. Y. H. Chan, K. K. Tsung, W. H. Choi, et al., Achieving time-of-flight mobilities for amorphous organic semiconductors in a thin film transistor configuration, Org. Electron., **14**(5), 1351(2013)

72 H. H. Fong, K.C. Lun, S. K. So, Hole transports in molecularly doped triphenylamine derivative, Chem. Phys. Lett., **353**, 407(2002)

73 K. K. Tsung, S. K. So, Carrier trapping and scattering in amorphous organic hole transporter, Appl. Phys. Lett., **92**, 103315(2008)

74 B. X. Li, J. S. Chen, Y. B. Zhao, et al., Effects of carrier trapping and scattering on hole transport properties of N, N '-diphenyl-N, N '- bis(1- Naphthyl)- 1, 1 '- biphenyl- 4, 4 '- diamine thin films, Org. Electron., **12**, 974(2011)

75 C. Li, L. Duan, Y. D. Sun, et al., Charge transport in mixed organic disorder semiconductors: trapping, scattering, and effective energetic disorder, J. Phys. Chem. C, **116**, 19748(2012)

76 C. Li, L. Duan, H. Y. Li, et al., Universal trap effect in carrier transport of organic disorder semi- conductors: transition from shallow trapping to deep trapping, J. Phys. Chem. C, **118**(20), 10651(2014)

77 S. Stankovich, D. A. Dikin, G. H. B. Dommett, et al., Graphene-based composite materials, Nature, **442**, 282(2006)

78 K. Vakhshouri, D. R Kozub, C. C Wang, et al., Effect of miscibility and percolation on electron transport in amorphous poly(3- hexylthiophene)/phenyl- c- 61- butyric acid methyl ester blends, Phys. Rev. Lett., **108**, 026601(2012)

79 C. Li, L. Duan, H. Y. Li, et al., Percolative charge transport in a co-evaporated organic molecular mixture, Org.Electron., **14**, 3312 (2013)

